

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/021055

International filing date: 16 November 2005 (16.11.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-332067  
Filing date: 16 November 2004 (16.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 February 2006 (09.02.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 1 月 1 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 3 2 0 6 7

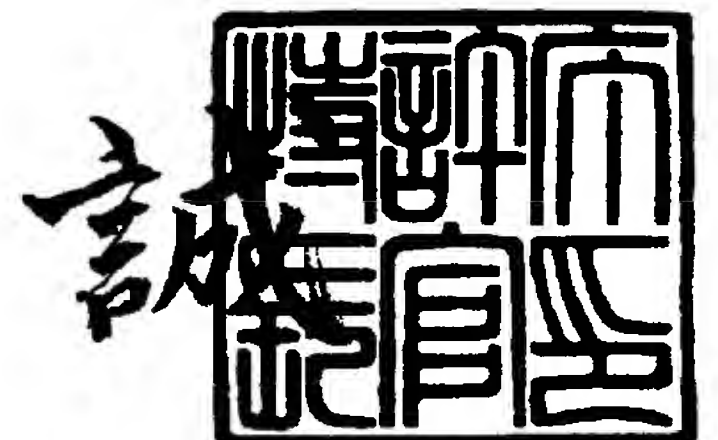
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 3 3 2 0 6 7  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 日 本 電 信 電 話 株 式 有 限 公 司

2 0 0 6 年 1 月 2 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NTTH165620  
【提出日】 平成16年11月16日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C30B 11/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
    【氏名】 笹浦 正弘  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
    【氏名】 香田 拡樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
    【氏名】 藤浦 和夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004226  
    【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100077481  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 谷 義一  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100088915  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 阿部 和夫  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013424  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9701393

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

炉内に保持されたるつぼ内に種子結晶を配置し、前記るつぼ内に充填された原料を加熱溶解し、前記るつぼの下方より上方に向かって、前記原料溶液を除冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、

前記種子結晶の近傍を局所的に冷却または加熱する温度制御手段を備えたことを特徴とする結晶製造装置。

【請求項 2】

前記温度制御手段は、前記種子結晶が配置される前記るつぼの外側に取り付けられた中空構造のキャップと、中空部に流す冷媒の流量調整を行う手段とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の結晶製造装置。

【請求項 3】

前記温度制御手段は、前記キャップにヒータを内包し、前記冷媒の流量調整とともにヒータへの通電制御を行う手段を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の結晶製造装置。

【請求項 4】

前記キャップの材質は、Pt および Pt と同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属のいずれかであることを特徴とする請求項 2 に記載の結晶製造装置。

【請求項 5】

前記温度制御手段は、前記種子結晶が配置される前記るつぼの外側に取り付けられた螺旋型のパイプと、該パイプに流す冷媒の流量調整を行う手段とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の結晶製造装置。

【請求項 6】

前記温度制御手段は、前記冷媒の流量調整とともに前記パイプへの通電制御を行う手段を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の結晶製造装置。

【請求項 7】

前記パイプの材質は、Pt および Pt と同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属のいずれかであることを特徴とする請求項 5 に記載の結晶製造装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶製造装置に関し、より詳細には、垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法において、高品質結晶を歩留まりよく成長させるための結晶製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、酸化物結晶材料の作製方法として、成長容器内の融液を種結晶から徐々に固化させる水平ブリッジマン法、成長容器を垂直に設置して温度勾配を与え、低温度側に移動させて結晶を固化する垂直ブリッジマン法、成長容器を垂直に固定して温度勾配を変化させて結晶を固化する垂直温度勾配凝固法などが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

図1を参照して、従来の垂直ブリッジマン法による結晶材料の作製方法について説明する。るつぼ1内に種子結晶4と原料2を配置する。発熱体6により原料2を加熱溶解させて原料溶液2とする。発熱体6の加熱量を調整して、結晶作製炉内を一定の温度勾配曲線5に保持する。るつぼ1を一定速度で低温度側へ移動させることにより、原料溶液2を冷却すると、結晶の成長温度に達した結晶3は、種子結晶4と同じ結晶方位を有する結晶に成長し、増径部成長過程と定径部成長過程とを経て成長結晶3となる。

【0004】

このとき、成長結晶3は、種子結晶4を核として順次成長するから、種子結晶4の結晶方位を継承し、種子結晶4の結晶方位と同じ結晶方位を有する成長結晶3として成長させることができる。成長結晶3の品質は、成長初期の結晶品質の影響が大きく、初期品質は、種子付け過程における種子結晶4と原料溶液2との固液界面の状態に左右される。従来の方法では、種子付け過程における温度勾配は、原材溶解のための発熱体4の温度制御と、るつぼ1の位置制御により決定されていた。

【0005】

【特許文献1】 特開昭59-107996号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したように、垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法においては、引き上げ法による結晶成長と同様に、成長結晶の品質は、成長初期の結晶品質の影響が大きい。成長初期の結晶性は、種子結晶と原料溶液との界面状態に支配される。種子結晶の結晶構造と方位が円滑に継承されなければ単結晶化が困難になり、また、熱歪、外乱等が加わると結晶欠陥が発生し、成長初期に発生した欠陥はその後の成長結晶内に伝播する。

【0007】

種子結晶の近傍は、原料溶液と定径部に比べて容積が小さく、熱雰囲気の影響を受け易い。過度の高温下では種子結晶の融解の恐れがあり、低温あるいは急峻過ぎる温度勾配下では熱歪により結晶品質の低下、結晶欠陥の発生が生じる。

【0008】

従来の方法では、発熱体は原料の溶解と、定径部成長過程の温度勾配の制御が主たる目的で、種子付け過程における種子結晶近傍の精密な温度勾配制御には適していないという問題があった。

【0009】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、種子結晶近傍の温度分布を局所的に制御して、最適な温度条件により、高品質結晶を歩留まりよく成長させる結晶製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】



#### 【0010】

本発明は、このような目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、炉内に保持されたるつぼ内に種子結晶を配置し、前記るつぼ内に充填された原料を加熱溶解し、前記るつぼの下方より上方に向かって、前記原料溶液を除冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、前記種子結晶の近傍を局所的に冷却または加熱する温度制御手段を備えたことを特徴とする。

#### 【0011】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の前記温度制御手段は、前記種子結晶が配置される前記るつぼの外側に取り付けられた中空構造のキャップと、中空部に流す冷媒の流量調整を行う手段とを含むことを特徴とする。

#### 【0012】

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の前記温度制御手段は、前記キャップにヒータを内包し、前記冷媒の流量調整とともにヒータへの通電制御を行う手段を含むことを特徴とする。

#### 【0013】

請求項4に記載の発明は、請求項2に記載の前記キャップの材質は、PtおよびPtと同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属のいずれかであることを特徴とする。

#### 【0014】

請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の前記温度制御手段は、前記種子結晶が配置される前記るつぼの外側に取り付けられた螺旋型のパイプと、該パイプに流す冷媒の流量調整を行う手段とを含むことを特徴とする。

#### 【0015】

請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の前記温度制御手段は、前記冷媒の流量調整とともに前記パイプへの通電制御を行う手段を含むことを特徴とする。

#### 【0016】

請求項7に記載の発明は、請求項5に記載の前記パイプの材質は、PtおよびPtと同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属のいずれかであることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

以上説明したように、本発明によれば、るつぼ内の種子結晶を局所的に冷却または加熱する温度制御を行うことにより、最適な温度条件により、高品質結晶を歩留まりよく成長させることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の実施形態においては、発熱体による温度制御に加え、るつぼ内の種子結晶を局所的に冷却または加熱する温度制御を行う。このような温度制御により、種子結晶と原料溶液の界面部に最適な温度分布実現して、高品質結晶の成長を容易にする。

#### 【0019】

るつぼ内の種子結晶の温度制御のために、種子結晶が配置されるるつぼの外側に中空パイプを巻きつける、または中空2重構造のキャップを取り付ける。パイプまたはキャップに冷媒を流して、種子結晶近傍の局所温度分布を結晶成長に適した分布に制御する。温度の制御は、水、ガス等の冷媒の流量制御により行う。冷媒は、冷却器を通して温度制御を行っても良い。

#### 【0020】

パイプまたはキャップは、種子結晶が配置されるるつぼの外側に直接取り付けることにより、速い温度制御応答と温度制御部分の局所限定性を確保する。キャップの場合には、るつぼの種子結晶が配置される部分を中空2重構造にしても良い。

#### 【0021】

パイプまたはキャップの材質は、るつぼと同じPtまたはPtと同等の導電性、耐熱、

耐腐食性を有する金属とし、結晶成長時の雰囲気下でのるつぼと同等の耐久性を確保する。材質を金属とすることにより、パイプを直接通電できるヒータとして使用し、冷却・加熱の両方で温度制御を行うこともできる。キャップの場合には、キャップにヒータを内包することで同様の機能を持たせることもできる。

#### 【0022】

以下に本発明の実施例を具体的に説明する。なお、本実施例は一つの例示であって、本発明の精神を逸脱しない範囲で種々の変更あるいは改良を行いうることは言うまでもない。

#### 【実施例1】

##### 【0023】

図2に、本発明の実施例1にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す。 $KTa_xNb_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶材料を作製する場合について説明する。2インチ径のるつぼ11に、 $\{100\}$ 方位の $K(Ta, Nb)O_3$ 種子結晶14を配置する。ただし、 $K(Ta, Nb)O_3$ 種子結晶14の組成を、 $KTa_x'Nb_{1-x'}O_3$ としたとき、 $x'$ は成長させる $KTa_xNb_{1-x}O_3$ の $x$ に対して大きく、溶解温度が高い組成を選択する。 $KTa_xNb_{1-x}O_3$ の原料は、素原料である $K_2CO_3$ と $Ta_2O_5$ と $Nb_2O_5$ を所望の組成比となるよう秤量し、合計1kgをるつぼ11に充填する。

##### 【0024】

$K(Ta, Nb)O_3$ 種子結晶14および原料12が充填されたるるつぼ11を発熱体16により昇温し、原料12を加熱溶解させて $K(Ta, Nb)O_3$ 原料溶液12とする。

次に、発熱体16の発熱量を調整して、図2に示した炉内温度分布15を実現する。

##### 【0025】

種子結晶14が配置されるるつぼの外側には、冷却キャップ17を直接とりつける。冷却キャップ17の中空部に冷媒として水を流し、その流量調整と、キャップ内蔵ヒータの通電加熱により、種子結晶14の近傍の温度分布を局所制御する。図3に、種子結晶近傍の温度分布の一例を示す。炉内温度分布18に示すように、種子結晶14が保持されている部分を局所的に冷却して、種子結晶14と原料溶液との界面部の温度勾配を、炉内温度分布15よりも大きくして種子付け過程を行う。

##### 【0026】

その後、るつぼ11を2mm/日の速度で下降させる。これによって、 $K(Ta, Nb)O_3$ 原料溶液12は、 $K(Ta, Nb)O_3$ 種子結晶14を出発点として、温度の低いるつぼ11下部から徐々に結晶化し、 $K(Ta, Nb)O_3$ 結晶13が成長する。結晶成長終了後、発熱体16の発熱量を調整することにより、室温まで徐冷する。

##### 【0027】

作製した $K(Ta, Nb)O_3$ 結晶13を取り出すと、結晶表面に四回対称の $\{100\}$ 面ファセット面が表出する。ファセット面は、定径部開始点付近で表出してから、全ての結晶が成長し、溶媒のみとなった成長結晶の底部に至るまで、収縮し消失することがない。成長結晶には、クラックや欠陥が存在せず、高品質結晶を歩留まりよく育成することができる。また、種子結晶として、 $KTaO_3$ 種子結晶を用いた場合にも、高品質結晶を歩留まりよく得ることができる。

#### 【実施例2】

##### 【0028】

図4に、本発明の実施例2にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す。 $KTa_xNb_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶材料を作製する場合について説明する。2インチ径のるつぼ21に、 $\{100\}$ 方位の $K(Ta, Nb)O_3$ 種子結晶24を配置する。ただし、 $K(Ta, Nb)O_3$ 種子結晶24の組成を、 $KTa_x'Nb_{1-x'}O_3$ としたとき、 $x'$ は成長させる $KTa_xNb_{1-x}O_3$ の $x$ に対して大きく、溶解温度が高い組成を選択する。 $KTa_xNb_{1-x}O_3$ の原料は、素原料である $K_2CO_3$ と $Ta_2O_5$ と $Nb_2O_5$ を所望の組成比となるよう秤量し、合計1kgをるつぼ21に充填す

る。

#### 【0029】

K(Ta, Nb)O<sub>3</sub> 種子結晶 24 および原料 22 が充填されたるつぼ 21 を発熱体 26 により昇温し、原料 22 を加熱溶解させて K(Ta, Nb)O<sub>3</sub> 原料溶液 22 とする。次に、発熱体 26 の発熱量を調整して、図 3 に示した炉内温度分布 25 を実現する。

#### 【0030】

種子結晶 24 が配置されるるつぼの外側には、螺旋型の冷却パイプ 27 を直接巻きつける。冷却パイプ 27 に冷媒として水を流し、その流量調整と、パイプへの通電加熱により、種子結晶 24 の近傍の温度分布を局所制御する。図 3 に示した炉内温度分布 18 となるように、種子結晶 14 が保持されている部分を局所的に冷却して、種子結晶 14 と原料溶液との界面部の温度勾配を、炉内温度分布 15 よりも大きくして、最適な温度条件により種子付け過程を行う。

#### 【0031】

その後、るつぼ 21 を 2mm/日の速度で下降させる。これによって、K(Ta, Nb)O<sub>3</sub> 原料溶液 22 は、K(Ta, Nb)O<sub>3</sub> 種子結晶 24 を出発点として、温度の低いるつぼ 21 下部から徐々に結晶化し、K(Ta, Nb)O<sub>3</sub> 結晶 23 が成長する。結晶成長終了後、発熱体 26 の発熱量を調整することにより、室温まで徐冷する。

#### 【0032】

作製した K(Ta, Nb)O<sub>3</sub> 結晶 10 を取り出すと、結晶表面に四回対称の {100} 面ファセット面が表出する。ファセット面は、定径部開始点付近で表出してから、全ての結晶が成長し、溶媒のみとなった成長結晶底部に至るまで、収縮し消失することがない。成長結晶には、クラックや欠陥が存在せず、高品質結晶を歩留まりよく育成することができる。また、種子結晶として、KTaO<sub>3</sub> 種子結晶を用いた場合にも、高品質結晶を歩留まりよく得ることができる。

#### 【0033】

図 2、図 4 を用いて、本発明を垂直ブリッジマン法に適用した場合についての実施例を示したが、基本的な成長プロセスが同じである垂直温度勾配凝固法、さらには水平ブリッジマン法、水平温度勾配凝固法にも適用することができ、同等の効果を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図 1】従来の垂直ブリッジマン法による結晶材料の作製方法についての説明するための図である。

【図 2】本発明の実施例 1 にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す図である。

【図 3】種子結晶近傍の温度分布の一例を示す図である。

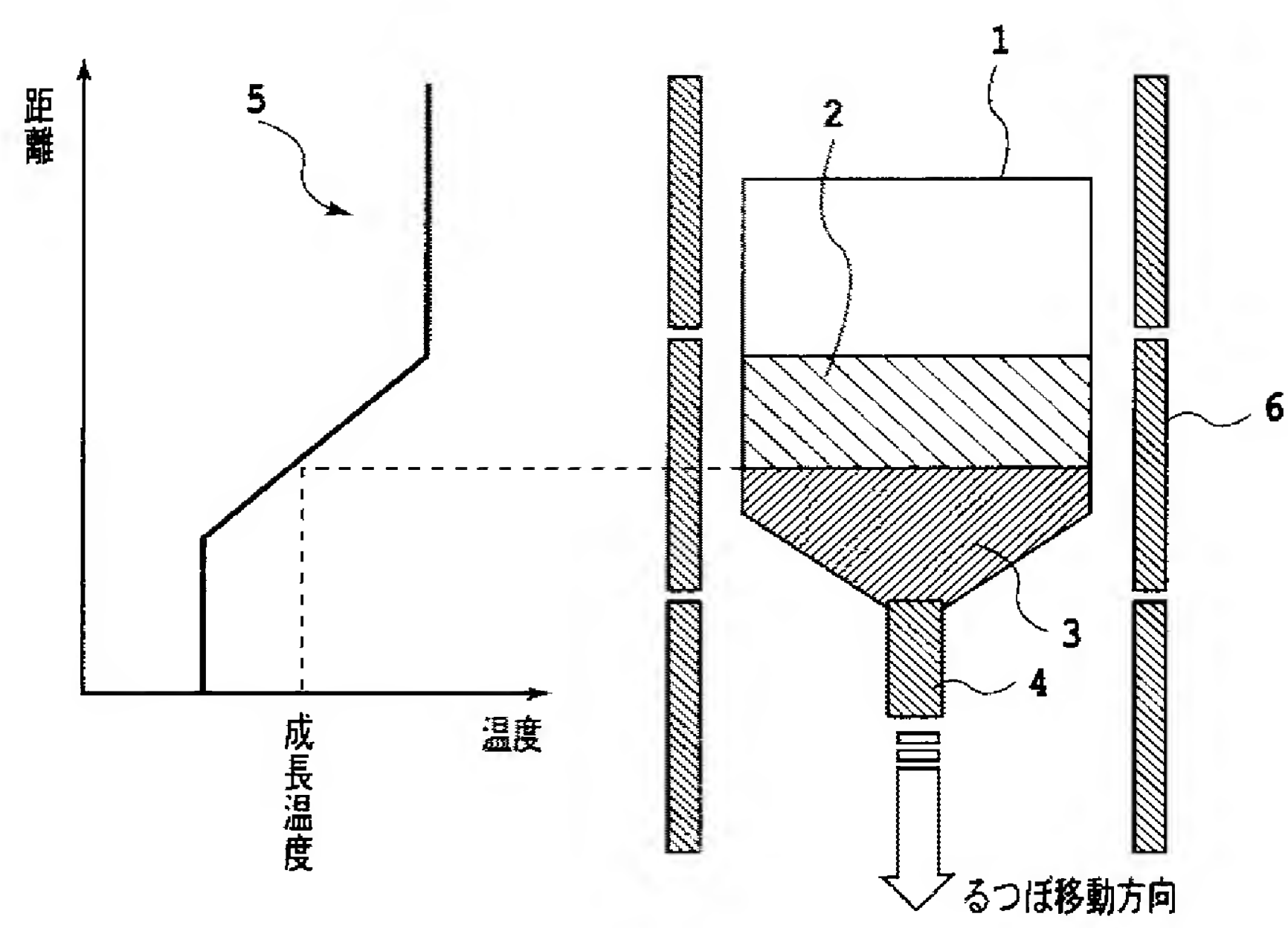
【図 4】本発明の実施例 2 にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す図である。

#### 【符号の説明】

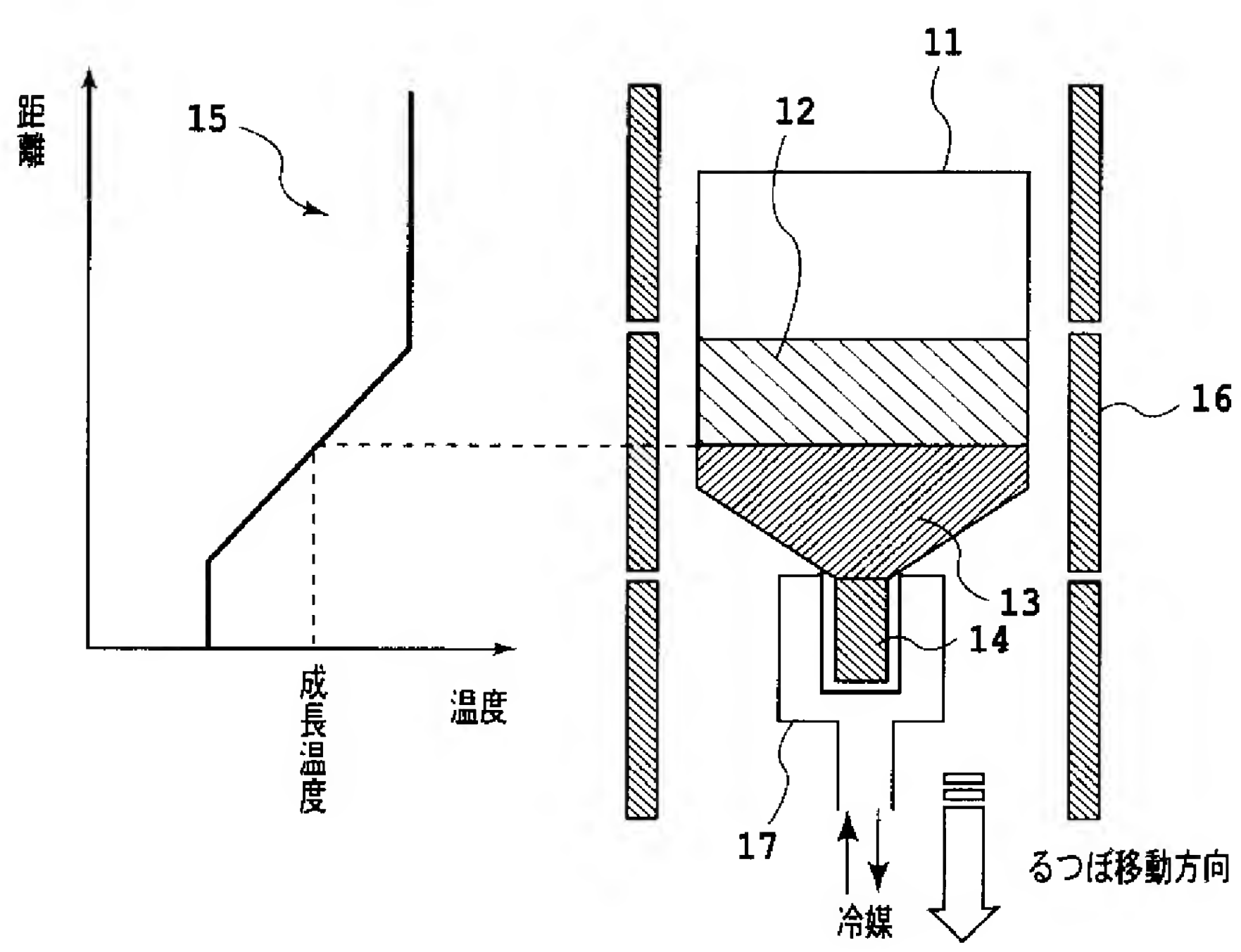
#### 【0035】

- |               |         |
|---------------|---------|
| 1, 11, 21     | るつぼ     |
| 2, 12, 22     | 原料、原料溶液 |
| 3, 13, 23     | 結晶、成長結晶 |
| 4, 14, 24     | 種子結晶    |
| 5, 15, 18, 25 | 炉内温度分布  |
| 6, 16, 26     | 発熱体     |
| 17            | 冷却キャップ  |
| 27            | 冷却パイプ   |

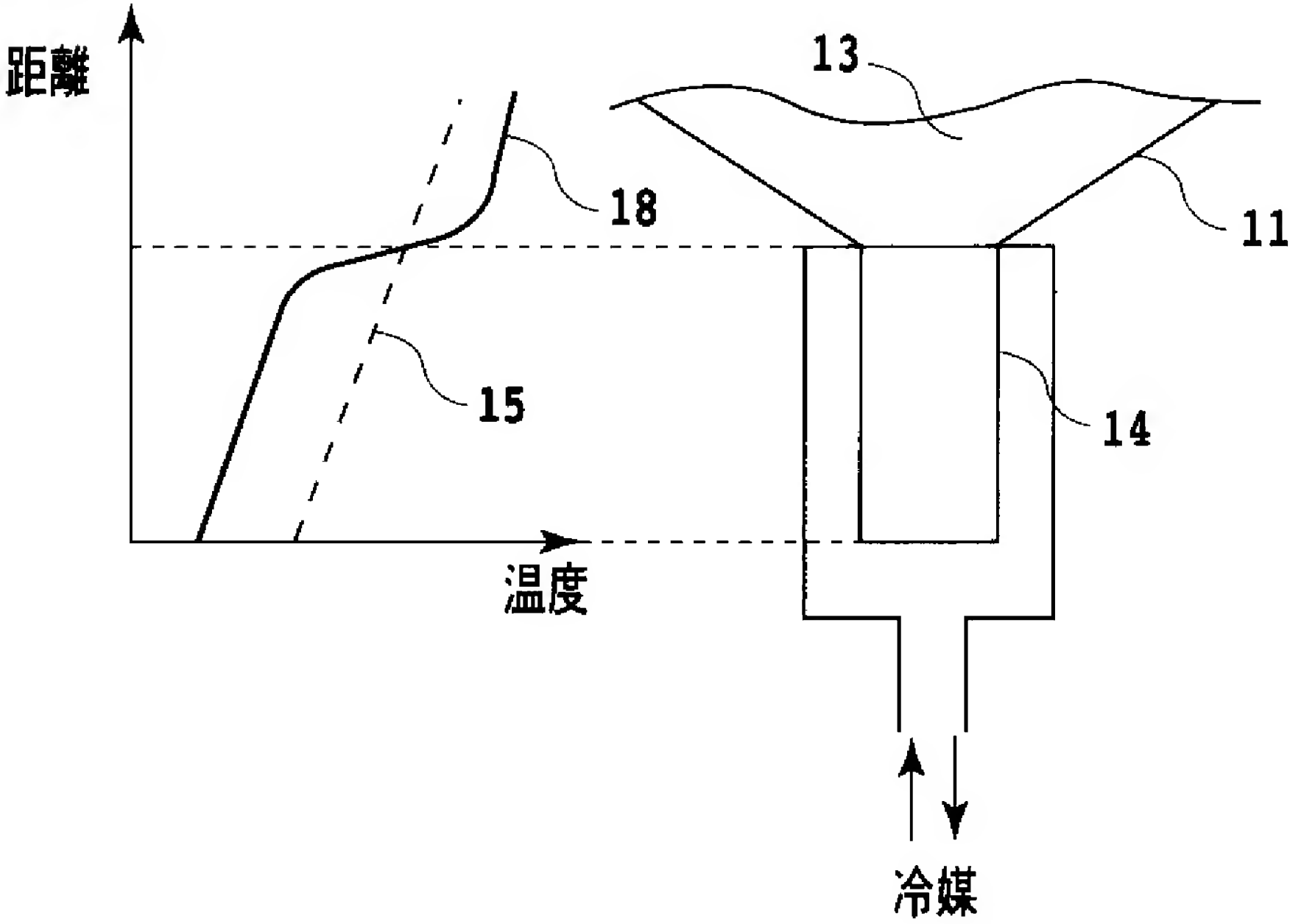




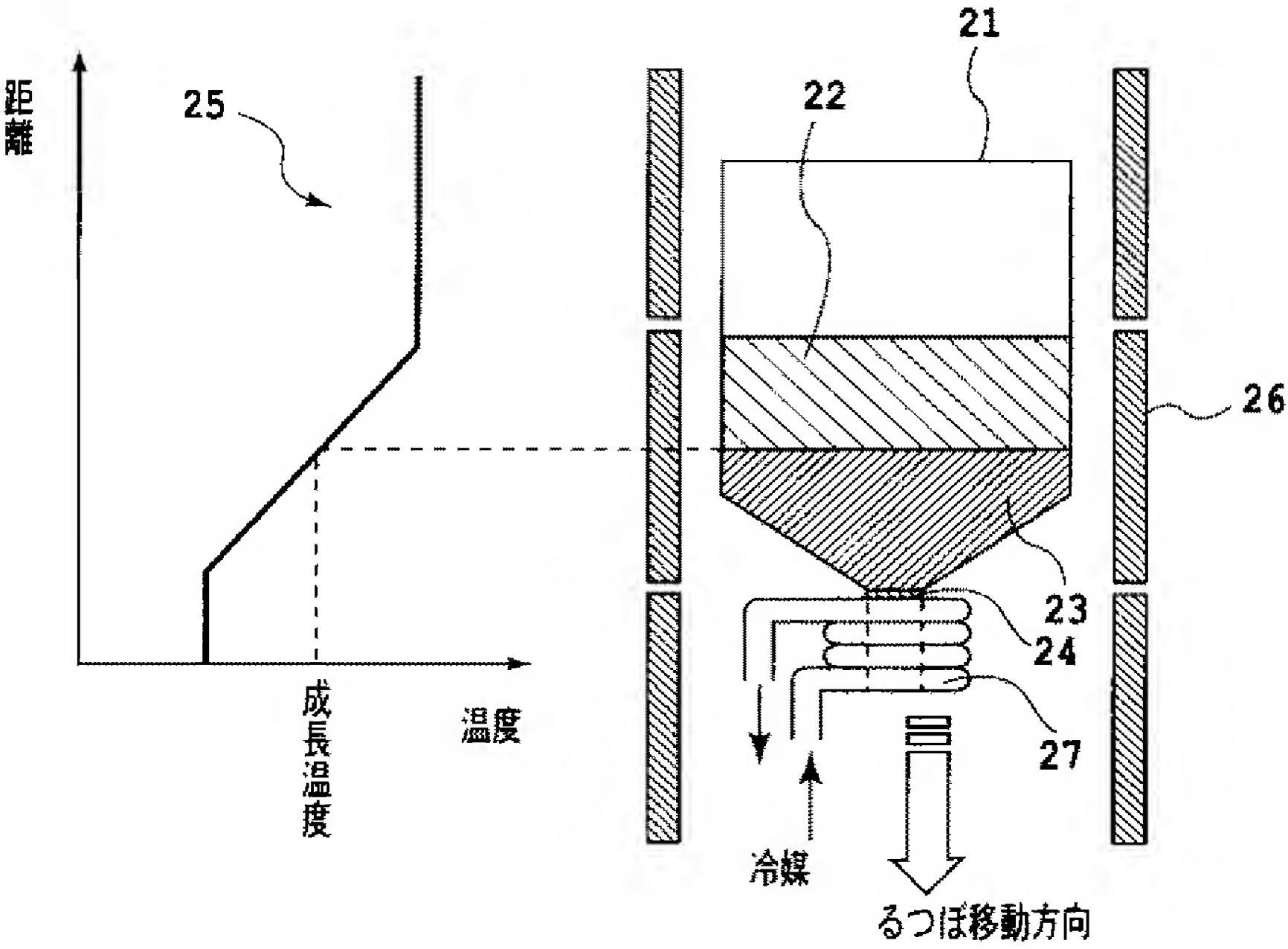
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種子結晶近傍の温度分布を局所的に制御して、最適な温度条件により、高品質結晶を歩留まりよく成長させる。

【解決手段】 炉内に保持されたるつぼ 1 1 内に種子結晶 1 4 を配置し、るつぼ 1 1 内に充填された原料溶液 1 2 を加熱溶解し、るつぼ 1 1 の下方より上方に向かって、原料 1 2 を除冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、種子結晶 1 4 の近傍を局所的に冷却または加熱する温度制御手段を備えた。温度制御手段は、るつぼの外側に取り付けられた中空構造のキャップ 1 4 としたり、螺旋型のパイプとし、冷媒の流量調整により温度を制御する。

【選択図】 図 2

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社